

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003196

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055017
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 5 0 1 7
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

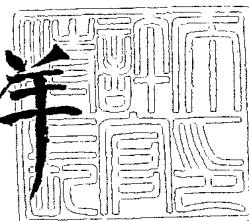
J P 2 0 0 4 - 0 5 5 0 1 7

出 願 人 独立行政法人科学技術振興機構
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 Y2003-P410
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C30B 29/10
H01F 10/12
G02F 2/00

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県川西市大和東2丁目82-4
【氏名】 吉田 博

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県静岡市北146番地
【氏名】 劔持 一英

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町錦ヶ丘4丁目2-18
【氏名】 清家 聖嘉

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市中京区西洞院御池上る押西洞院町606番地
【氏名】 佐藤 和則

【発明者】
【住所又は居所】 奈良県奈良市西千代が丘3丁目11-6
【氏名】 柳瀬 章

【特許出願人】
【識別番号】 503360115
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構

【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 048541
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物であって、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶していることで、強磁性転移温度が室温以上であることを特徴とする単結晶の透明強磁性化合物。

【請求項 2】

n型ドーパント及びp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされていることを特徴とする請求項1記載の透明強磁性化合物。

【請求項 3】

アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物の成膜時に、B、C、N、O、F、Si、Geなどの上記最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を添加することを特徴とする請求項1記載の単結晶の透明強磁性化合物の製造方法。

【請求項 4】

請求項3記載の方法において、固溶させる元素の濃度の調整により強磁性特性を調整することを特徴とする単結晶の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 5】

請求項4記載の方法において、成膜時にさらにn型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を前記化合物に添加することを特徴とする透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 6】

強磁性特性が強磁性転移温度であることを特徴とする請求項4又は5記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 7】

強磁性特性の調整は、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によるキャリア数の調整によってスピングラス状態に比べて強磁性状態の全エネルギーを相対的に低下させることにより、所望の強磁性状態をスピングラス状態に対して安定化させ、発現させることであることを特徴とする請求項4又は5記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 8】

固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項4又は5記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 9】

固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させることによってバンドギャップの大きさを調整して光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性化合物とすることを特徴とする請求項4又は5記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】遷移金属又は稀土類金属などの磁性不純物を含まず、不完全な殻を持つ元素を固溶した透明強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ワイドバンドギャップを持ち、透明な化合物に強磁性特性を実現させた単結晶のワイドバンドギャップ化合物及びその強磁性特性の調整方法に関する。さらに詳しくは、大きな磁気光学効果を有し、所望の強磁性特性、例えば、強磁性転移温度などが得られる透明強磁性ワイドバンドギャップ化合物及びその強磁性特性の調整方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来の磁性不純物として 3 d 遷移金属、4 d 遷移金属、5 d 遷移金属、又はランタン系稀土類金属元素を固溶した透明強磁性材料（特許文献 1 ～ 7、非特許文献 1、2）は d 電子又は f 電子の殻内電子励起により特定の可視光領域の光の吸収が生じる。

【0 0 0 3】

アルカリ土類・カルコゲン化合物は無色・透明であり、そのバンドギャップ (Eg) が 3 eV 以上と大きく、可視領域から紫外光、さらには超紫外光の波長の光でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で大きなスピン・軌道相互作用をする強磁性材料が得られれば、スピンの自由度を利用したスピントランジスタや光アイソレータ、又はコヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光量子デバイス作製や量子情報処理のためのデバイス開発に大きな発展が期待される。

【0 0 0 4】

しかし、従来はアルカリ土類・カルコゲン化合物などのワイドバンドギャップ化合物に最外殻に不完全な p 殻を持つ元素をドーピングした完全スピン分極透明強磁性状態の例はなく、高い強磁性転移温度（キュリー点）をもつアルカリ土類・カルコゲン化合物などのワイドバンドギャップ化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2001-72496 号公報

【特許文献 2】特開 2001-130915 号公報

【特許文献 3】特開 2002-255695 号公報

【特許文献 4】特開 2002-255698 号公報

【特許文献 5】特開 2002-260922 号公報

【特許文献 6】特開 2003-318026 号公報

【特許文献 7】特開 2003-137698 号公報

【非特許文献 1】「Material Design of GaN-Based Ferromagnetic Diluted Magnetic Semiconductors」Kazunori Sato and Hiroshi Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, (2001) pp. L485-L487

【非特許文献 2】「Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co-, or Ni-doped ZnO」Kazunori Sato and Hiroshi Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, (2001) pp. L334-L336

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性化合物薄膜が得られれば、これらの磁気光学効果を利用して、大量の情報伝達に必要な光アイソレータや光による高密度磁気記録が可能になり、また、電子の持っている電荷の自由度に加えてスピンの自由度と光を積極的に利用した将来の大容量・超高速・超省エネルギーの情報伝達に必要なデバイスに応用する電子光磁気材料を作製することができる。さらに、巨大な磁気光学効果を持ち、しかも、光を透過しながら強磁性を有する完全スピン分極透明強磁性材料が望まれ

ている。

【0007】

前述のように、アルカリ土類・カルコゲン化合物などの化合物を用いて、可視領域の光を通し、磁気光学効果を利用する安定した透明強磁性特性が得られれば、半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用することができ、磁気状態を反映させた円偏光した光を発生させることができ、大きなスピン・軌道相互作用による巨大な磁気光学効果を利用する磁気光学スピndeバイス応用が、光情報通信やスピンエレクトロニクスへと広がる。さらに、磁化の円偏向特性を利用して磁化状態を読み取る強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度（キュリー温度）を光の照射により磁性状態が変化するような温度（室温よりわずかに高い温度）に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作製できる必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、光を透過するワイドバンドギャップ化合物を用いて、完全スピン分極した透明強磁性化合物を提供する。また、本発明は、透明強磁性化合物を作製するに当り、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる透明強磁性化合物の強磁性特性を調整する方法を提供する。

【0009】

ここでいうワイドバンドギャップ化合物とは、大きなバンドギャップを持つアルカリ土類・カルコゲン化合物(CaO, MgOなど)、アルカリ・カルコゲン化合物 (K_2S , Li_2O など)、I-VII族化合物(NaCl, KClなど)、II-VI族化合物(ZnO, ZnSなど)、III-V族化合物(GaN, GaAsなど)、IV-VI₂族化合物(SiO_2 , GeO_2 など)、IV-IV族化合物($SiGe$, GeC など)、II-VII₂族化合物(CaF_2 , $CaCl_2$ など)などを指す。以下では、具体例としてアルカリ土類・カルコゲン化合物(CaO, CaS, CaSe, CaTeなど)の場合を説明するが、以下の技術は前述の全てのワイドバンドギャップ化合物の場合に应用することができる。

【0010】

本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップを持ち、しかも格子定数が大きいアルカリ土類・カルコゲン化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、最外殻に不完全なp殻を持つ元素(B, C, N, O, F, Si, Geなど)は、非平衡結晶成長法により低温でカルコゲン原子の25原子%程度までを置き換え(混晶形成)ても十分に単結晶が得られることを見出した。

【0011】

そして、例えば、C及びNをアルカリ土類・カルコゲン化合物に固溶させると、電子状態の変化からホール又は電子をドーピングする(電子を増やしたり減らしたりする)ことにより、通常は強磁性状態を示さない最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素によって強磁性が得られることを見出した。

【0012】

すなわち、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素をアルカリ土類・カルコゲン化合物に固溶させることにより、p電子にホールや電子を添加したのと同様の効果が得られるので、アルカリ土類・カルコゲン化合物に最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素単体を固溶させるだけで安定した完全スピン偏極透明強磁性状態にすることができることを見出した。

【0013】

そして、本発明者らが、さらに鋭意検討を重ねた結果、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、高スピン状態となり、その固溶濃度を変化させたり、これらの2種類以上の元素の組合せや、その固溶濃度の割合を変えたり、n型及び/又はp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を変え得ること、反強磁性やスピングラス状態及び常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー(例えば、僅かの差でスピングラス状態又は常磁性状態になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー)を調整し得ること、固溶した元素の種類により最低透過波長が異なり、2種類以上の元素を選択的に固溶して混晶を形成することに

より、所望のフィルタ機能を持たせ得ること、を見出した。

【0014】

さらに、これらの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素の固溶濃度や2種類以上の元素の混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、かつ、完全スピンド分極透明強磁性（一方のスピンド状態にバンドギャップがあり他方のスピンドだけが遍歴する状態でハーフメタリック強磁性ともいう）のアルカリ土類・カルコゲン化合物が得られることを見出した。

【0015】

本発明による完全スピンド偏極透明強磁性アルカリ土類・カルコゲン化合物は、アルカリ土類・カルコゲン化合物に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素が含有されている。ここに、アルカリ土類・カルコゲン化合物とは、アルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)とカルコゲン原子(O, S, Se, Te)とからなる化合物、具体例としては(BeO, BeS, BeSe, BeTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, RaO, RaS, RaSe, RaTe)などである。

【0016】

上記化合物の格子定数は大きいので不純物の軌道と母体原子の軌道の混成が弱く、前述の最外殻に不完全なp殻を持つ元素はO、S、Se、Teなどのカルコゲン原子を置換することができ、非平衡結晶成長法により250℃程度の低温で25at%位まで置換しても同じ結晶構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、同じ結晶構造で完全スピンド偏極強磁性の性質を呈する。

【0017】

前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも2種の元素が含有されることにより、前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素に起因する不純物p電子状態が、母体となる化合物の原子軌道と混成し、幅の狭い不純物バンドを形成するため大きな電子相関効果が得られ、強磁性となり、しかも完全スピンド分極透明強磁性状態を実現する。これらの化合物に対してホール又は電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。強磁性転移温度は、室温以上で作動するスピンドエレクトロニクスへの応用を考えると300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

【0018】

n型ドーパント及びp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされると、ドーピングされたキャリアはバンドギャップ中に形成された幅の狭い不純物バンドに入るため、ドーピングした最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のp電子不純物状態の占有電子数を変えることができ、不純物バンドを形成しているp電子の価電子制御により、その強磁性特性を調整することができる。

【0019】

本発明によるアルカリ土類・カルコゲン化合物の強磁性特性の調整方法は、下記の(1)又は(2)により行う。

(1) 前記のようなアルカリ土類・カルコゲン化合物に、前記の最外殻に不完全なp殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶し、固溶した元素の濃度の調整、

(2) さらに、n型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加し、添加したドーパントの濃度の調整。

【0020】

具体的には、前記濃度（少なくとも一種の最外殻に不完全なp殻を持つ元素及びドーパントの濃度）の調整により、強磁性転移温度を所望の温度に調整することができ、また、前記少なくとも1種の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びドーパントを固溶させ、強磁性の安定化エネルギーを調整すると共に、少なくとも1種の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素又はドーパント自身により導入されたホール又は電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることができ、また、少なくとも1種の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びドーパントを固溶させ

、元素自身により導入されたホール又は電子によって、元素間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0021】

さらに、前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素から選ばれる少なくとも1種の元素及びドーパントを固溶させ、固溶された元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、不完全なp電子殻を持つ元素の固溶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する完全スピン分極透明強磁性のアルカリ土類・カルコゲン化合物とすることができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、アルカリ土類・カルコゲン化合物等にB、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させるだけで、完全スピン分極透明強磁性単結晶が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

次に、図面を参照しながら本発明の完全スピン分極透明強磁性化合物、その製造方法及びその強磁性特性の調整方法について、アルカリ土類・カルコゲン化合物を具体例として説明をする。大きなバンドギャップを持ち、かつ大きな格子常数を持つアルカリ土類・カルコゲン化合物に関する以上の技術は、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、I-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物などのアルカリ土類・カルコゲン化合物以外の大きなバンドギャップ、格子常数を持つ化合物全般に対しても応用できる。

【0024】

本発明の完全スピン分極透明強磁性アルカリ土類・カルコゲン化合物は、アルカリ土類・カルコゲン化合物に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素が固溶されている。このような最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶するアルカリ土類・カルコゲン化合物の薄膜を成膜するには、例えば、MBE法を使用する。図1に、MBE法に用いる装置の概略図を示すように、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー1内の基板ホルダー4に、例えば、SiC、SiO₂やサファイアなどからなる基板上にCaOなどのアルカリ土類・カルコゲン化合物を成長させる基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

【0025】

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース源）Caを入れたセル2a、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を固溶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのSc、Y、F、Cl、Ba、Iなどを入れたセル2c、p型ドーパントのLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biなどを入れたセル2d、ラジカル酸素（O）を発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Caなどの固体原料はこれらの金属のカルコゲン化合物をセルに入れて原子状にすることもできる。

【0026】

なお、固体（単体）を入れるセル2a～2dは、図示されていないが、それぞれに設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられる様になっており、ラジカルセル3aは、図1に示されるようにRF（高周波）コイル8により活性化させている。このCa、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びn型ドーパント材料としては、純度99.99999%の固体ソースを原子状にし、また原子状のOをつくるため前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Ca、Oや最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

【0027】

そして、CaOを成長させながら、n型ドーパントのSc、Y、F、Cl、Ba、Iなどを流量1.53

$\times 10^{-5}$ Paで、さらにp型ドーパントである原子状p型ドーパントのLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biなどを 6.40×10^{-5} Paで、また、B、C、N、O、又はFなどの原子状の不十分な2p電子殻を持つ元素を 1.53×10^{-5} Paで、同時に基板5上に流しながら、基板温度250~750℃でCaO薄膜6を成長することにより、成膜時に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を添加する。このようにして強磁性状態とスピングラス状態を示す透明強磁性半導体について原子種を変えることにより所望の磁性状態をデザインに基づいて作製することができる。

【0028】

前述の例では、最外殻に不完全なp電子殻を持った元素を含むアルカリ土類・カルコゲン化合物の薄膜を成膜する方法として、MBE（分子線エピタキシー）装置を用いたが、MOCVD（有機金属化学気相成長）装置でも同様に成膜することができる。

【0029】

このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望の濃度で最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を高濃度にドーピングすることができる。成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、アルカリ土類・カルコゲン化合物固体、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザ・アブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

【0030】

以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、後述の図2、図3に示す例及び後述する表1及び表2に示す例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、C、又はNを含む最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のみを固溶させた例である。

【0031】

図2に、CaOに固溶させるC又はNの濃度（不純物濃度at%）を変えたときの強磁性転移温度（ T_c （K））の変化を示す。図3に、B、C、NをCaOに固溶させたときのB、C、Nの濃度（不純物濃度at%）と反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE （meV）を示す。正の値は強磁性状態が安定であることを示し、負の値は、反強磁性スピングラス状態が安定であることを示している。図3に示されるCaOにおける反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE から、最外殻に不完全なp電子殻を持つ物質のみを単独で固溶させるだけで強磁性を示すことが分かる。

【0032】

このようにして、C、又はNを固溶させたCaO薄膜は、図3に示されるように、C、又はNが5at%固溶された時に、反強磁性スピングラス状態エネルギーと強磁性状態における不完全なp電子殻を持つ元素あたりのエネルギーの差 ΔE がそれぞれ 0.2521×13.6 meV、 0.1720×13.6 meV大きく、安定な強磁性を示していることが分かる。

【0033】

図4に、CaOの0に対してCを5at%固溶した場合のCの電子状態密度を示す。横軸にフェルミエネルギーに対するエネルギーを、縦軸に状態密度（状態数/cell eV）を示している。同様に、図5に、CaOの0に対してNを5at%固溶した場合のNの電子状態密度を示す。同様に、図6に、CaOの0に対してSiを3at%固溶した場合のSiの電子状態密度を示す。いずれも、ハーフメタリック（上向きスピンは金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。固溶濃度としては、数at%でも強磁性を示し、また、多くしても結晶性及び透明性を害することがなく、好ましくは1at%~25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。それ以上多くの濃度の最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶させることも可能であるが、固溶限を超えると、化合物のもとの結晶性が失われることがあり、好ましくない。この最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を固溶することができる。

【0034】

この例では、CaO化合物に最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたが、CaOの代わりにBeO、BeS、BeSe、BeTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、CaO、CaS、CaSe、CaTe、SrO、SrS、SrSe、SrTe、BaO、BaS、BaSe、BaTe、RaO、RaS、RaSe、RaTe（以下CaO系化合物とよぶ）などの化合物では、バンドギャップの大きさが制御でき、透過する光の波長を変化させることができる。これらは最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたCaOと同じように完全スピン分極（ハーフメタル）透明強磁性半導体となり単結晶が得られる。

【0035】

ハーフメタル状態とは、図4～6に示したように、フェルミ準位において一方のスピン状態だけに電子状態が存在し、逆向きスピンを持つ状態はバンドギャップが開きフェルミ準位における状態が存在する事ができず、従って電子は100%スピン分極したものが物質の中を遍歴するため、他の物質へのスピン注入や絶縁体を本物質でサンドイッチする事により完全スピン分極を利用した磁気メモリや演算装置に関するデバイスを開発するときには不可欠の材料となることができる。

【0036】

本発明の完全スピン分極ハーフメタル透明強磁性CaO系化合物によれば、O最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素で混晶が形成されているため、 O^{2-} が最外殻に不完全なp電子殻を持つ B^{2-} 、 C^{2-} 、 N^{2-} などと置換されて、岩塩構造を維持する。しかも、B、C、又はNなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、電子やホールが大きなバンドギャップ中にできた不純物バンドを遍歴する電子構造になっており、図3に示されるように、ホールや電子をドーピングすることなく、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素をドーピングした状態のままで強磁性状態が安定化する。

【0037】

しかも、このハーフメタル透明強磁性CaO系化合物は、後述する表1及び表2にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、Cで $1.30 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($1.30 \mu_B$ (ボーア磁子)) Nで $0.631 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($0.631 \mu_B$) の磁気モーメントを持ち、強く、しかも、完全スピン分極した透明強磁性磁石が得られる。

【0038】

n型ドーパント又はp型ドーパントをドーピングすると、ホール又は電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。この場合、n型ドーパント又はp型ドーパントにより導入された電子やホールは、CaOのバンドギャップ中に形成される最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のp軌道とCaOのp軌道の強く混成した不純物バンドに入り、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになる。

【0039】

例えば、n型ドーパント又はp型ドーパント（ホールをドーピングする）のドーピングによる反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギー差である ΔE の変化が顕著であるC、Nの場合を例にして、図7に、p型及びn型ドーパントをドーピングしたときのホール濃度（%）及び電子濃度（%）とキュリー温度（K）の関係を示す。

【0040】

このように大量のホールの導入により強磁性が不安定化、一方、n型ドーパントにより電子をドーピングすると強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。一方、Bなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶した物質はスピングラス状態を示すが、C、Nとは逆にホールをドーピングすることによって強磁性状態を安定化して強磁性転移温度が上昇し、強磁性状態にさせることができ、強磁性転移温度をホール濃度、すなわちp型ドーパントの濃度を変えることによって調整できる。

【0041】

n型ドーパントとしては、Sc、Y、F、Cl、Ba、Iを使用することができ、ドーピングの原料としては、これらのカルコゲン化合物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の固溶濃度の1～10at%程度に相当する。また、p型ドーパントとしては、前述

のようにLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

【0042】

以上、アルカリ土類・カルコゲン化合物を例として説明したが、図8に、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素であるSi、Geをアルカリ・カルコゲン化合物のK₂Sに固溶させたときの不純物濃度(at%)と反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 ΔE (meV)の関係を示す。正の値は強磁性状態が安定であることを示し、負の値は、反強磁性スピングラス状態が安定であることを示している。

【0043】

図9に、K₂Sに固溶させるSi、Geの濃度を変えたときの強磁性転移温度（キュリー温度（K））の変化を示す。図10に、K₂SにSiを10at%固溶させたものに、さらにn型及びp型のドーパントを添加したときのホール濃度（%）及び電子濃度（%）と強磁性転移温度（キュリー温度（K））の関係を示す。図11に、K₂SにSiを10at%固溶させたときの電子状態密度を示す。横軸にフェルミエネルギーに対するエネルギーを、縦軸に状態密度（状態数/cell eV）を示している。ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

【0044】

以上のように、本発明によれば固溶される最外殻に不完全なp電子殻を持った元素自身などにより導入されたホール又は電子の運動エネルギーによって、強磁性状態の全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入するホール又は電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。また、導入されるホール又は電子によって原子間の磁氣的相互作用の大きさ及び符号が大きく変化し、そのホール又は電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させたり、逆に不安定化させたりして強磁性を消失させ反強磁性スピングラス状態にすることができる。

【実施例】

【0045】

最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素の濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の5at%濃度の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を含有させたものの他に濃度が15 at%、25at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント（ $\times 9.247 \text{ J/T}$ ）及び強磁性転移温度（度K）を調べた。磁気モーメント及び強磁性転移温度はSQUID（superconducting quantum interference device；超伝導量子干渉素子）による帯磁率の測定から得られたものである。その結果が表1及び表2に示されている。

【0046】

【表1】

最外殻に不完全な2p電子殻を持つ元素の種類	最外殻に不完全な2p電子殻を持つ元素の濃度(at%)	磁気モーメント(μ_B)	強磁性転移温度(度 K)
C	5	1.30	531
N	5	0.631	362

【0047】

【表2】

最外殻に不完全な2p 電子殻を持つ元素の種類	最外殻に不完全な2p 電子殻を持つ元素の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
C	20	1.31	484
N	20	0.702	413

【0048】

前述のように、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、高スピン状態となり、この表1及び2、ならびに図2からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の透明強磁性化合物は、すでに実現しているn型及びp型の透明電極として使用されているZnOや透明伝導酸化物 (TCO)、光ファイバと組み合わせることにより、量子コンピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニクス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 本発明の完全スピン分極透明強磁性単結晶薄膜を形成する装置の一例を示す模式図である。

【図2】 CaOに固溶させるC又はNの濃度を変えたときの強磁性転移温度 ($T_c(K)$) の変化を示す図である。

【図3】 B、C、又はNをCaOに固溶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 $\Delta E (meV)$ を示す図である。

【図4】 CaO中のCの電子状態密度を示す図である。

【図5】 CaO中のNの電子状態密度を示す図である。

【図6】 CaO中のSiの電子状態密度を示す図である。

【図7】 CaOに対して、Cを固溶させ、さらにn型及びp型のドーパントを添加したときの強磁性転移温度 (キュリー温度 (k)) の変化を示す説明図である。

【図8】 Si, GeをK₂Sに固溶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 $\Delta E (meV)$ を示す図である。

【図9】 K₂Sに固溶させるSi, Geの濃度を変えたときの強磁性転移温度 (キュリー温度 (k)) の変化を示す図である。

【図10】 K₂SにSiを10at%固溶させたものにさらにn型及びp型のドーパントを添加したときの強磁性転移温度 (キュリー温度 (k)) の変化を示す説明図である。

【図11】 K₂SにSiを10at%固溶させたときの電子状態密度 (状態数/cell eV) を示す図である。

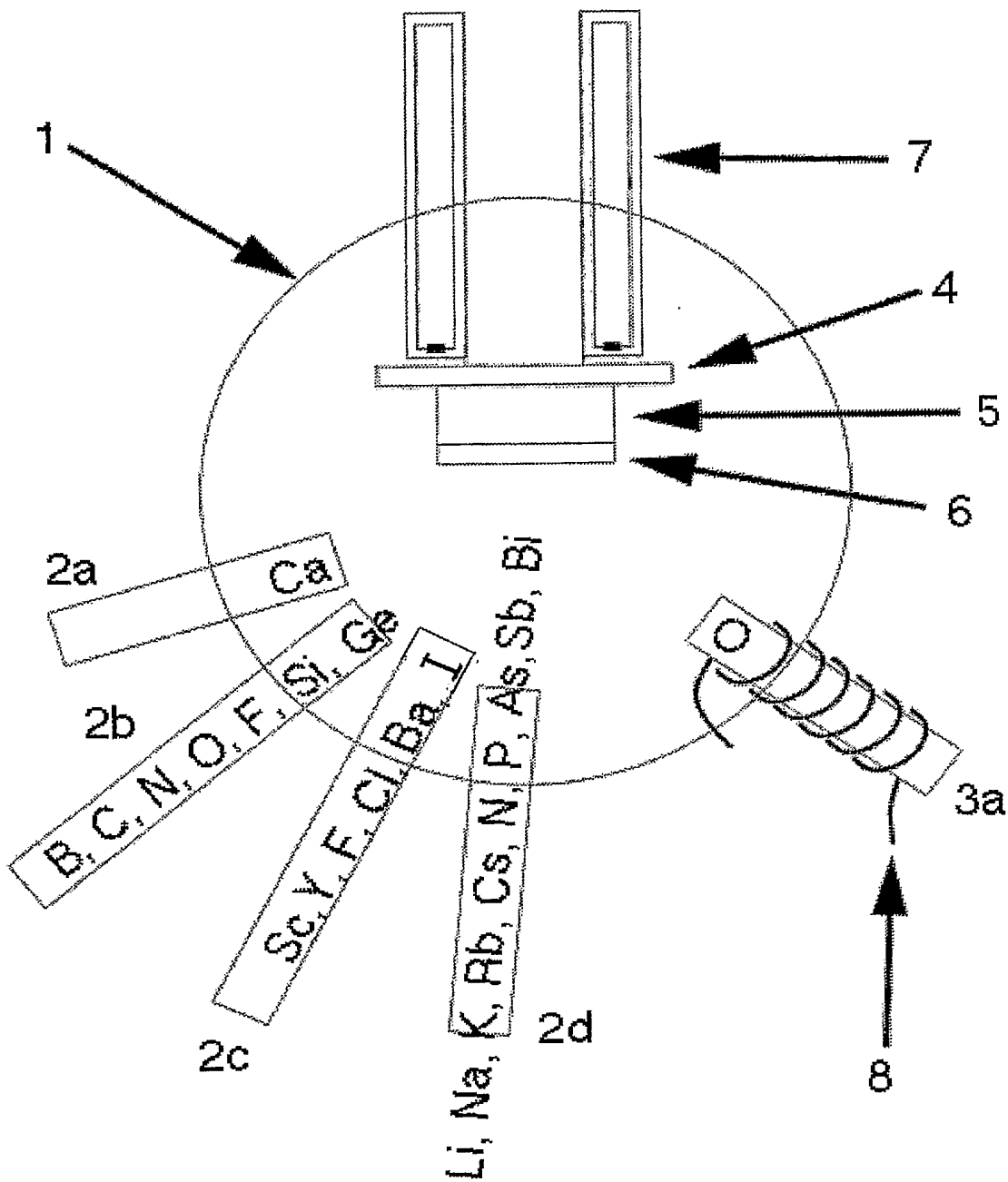
【符号の説明】

【0051】

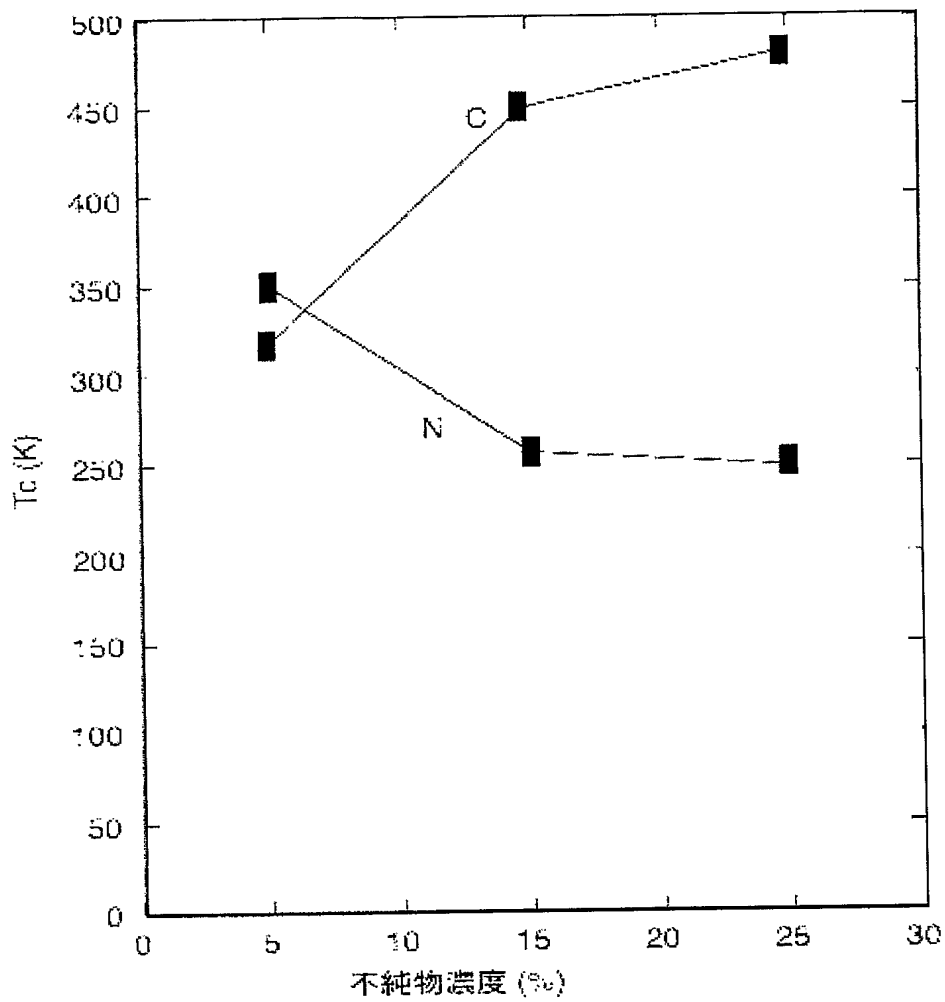
1 チャンバー

- 2 a, 2 b, 2 c, 2 d, 3 a セル
- 4 基板ホルダー
- 5 基板
- 6 最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたCaO薄膜
- 7 ヒータ

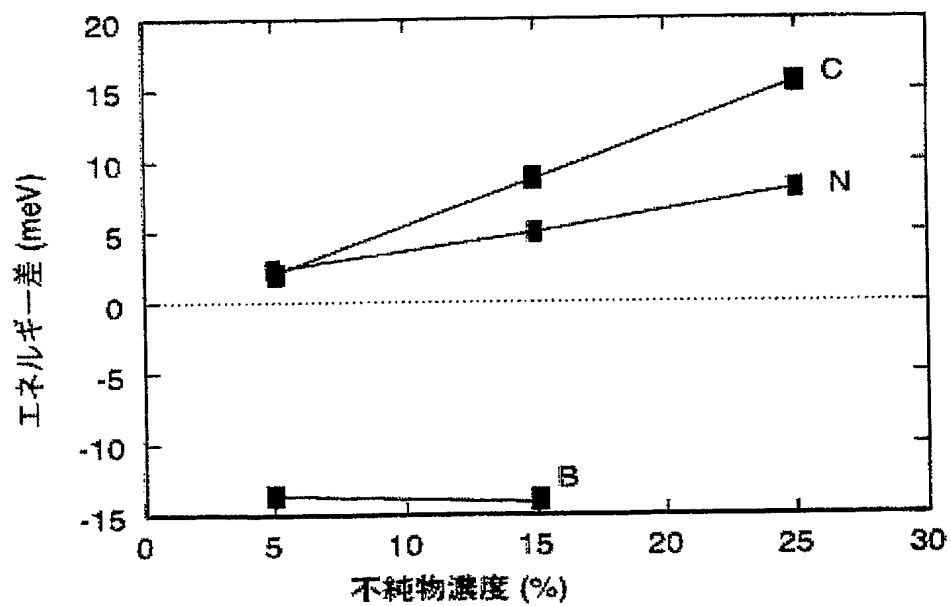
【書類名】 図面
【図 1】



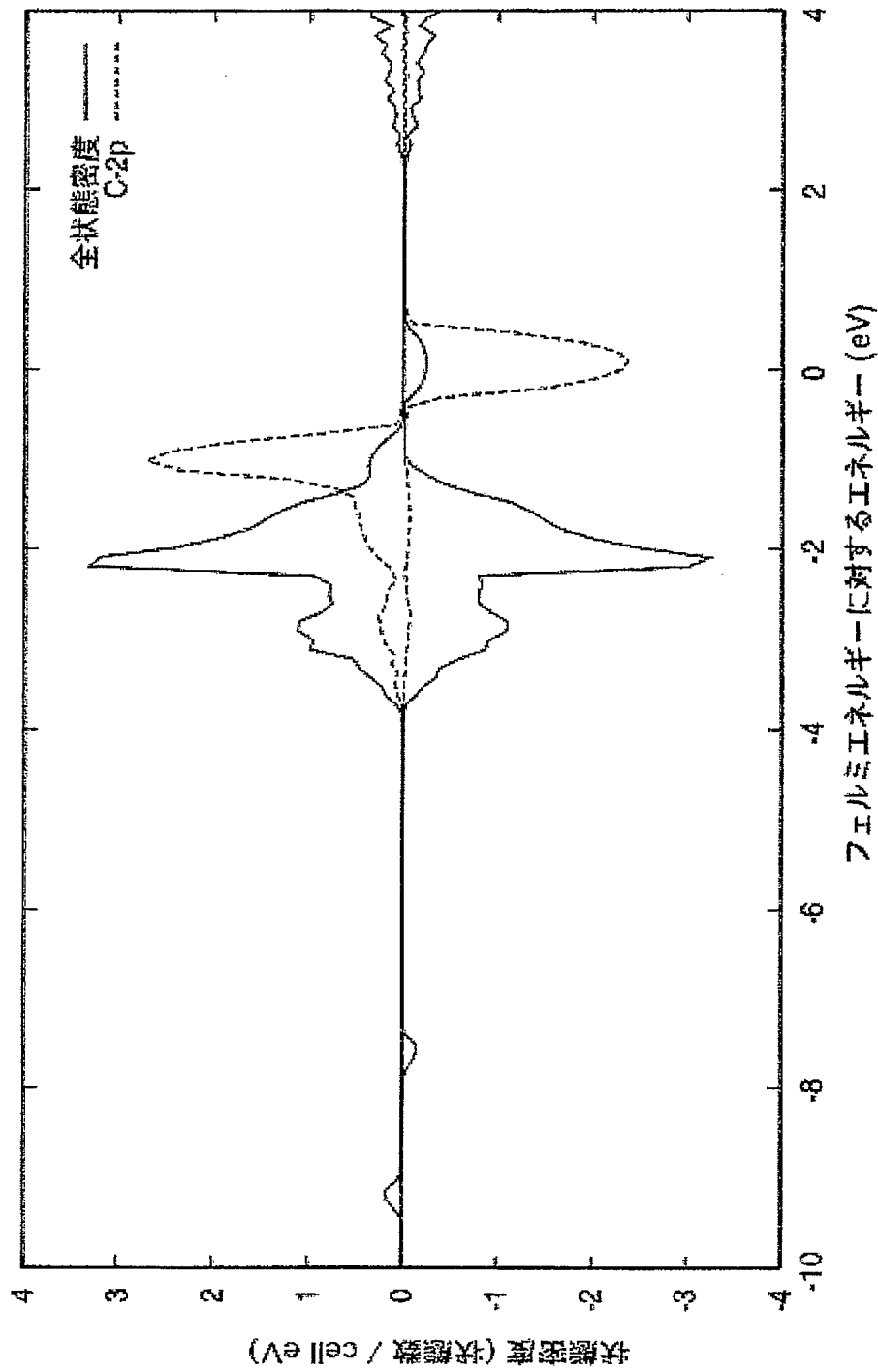
【図 2】



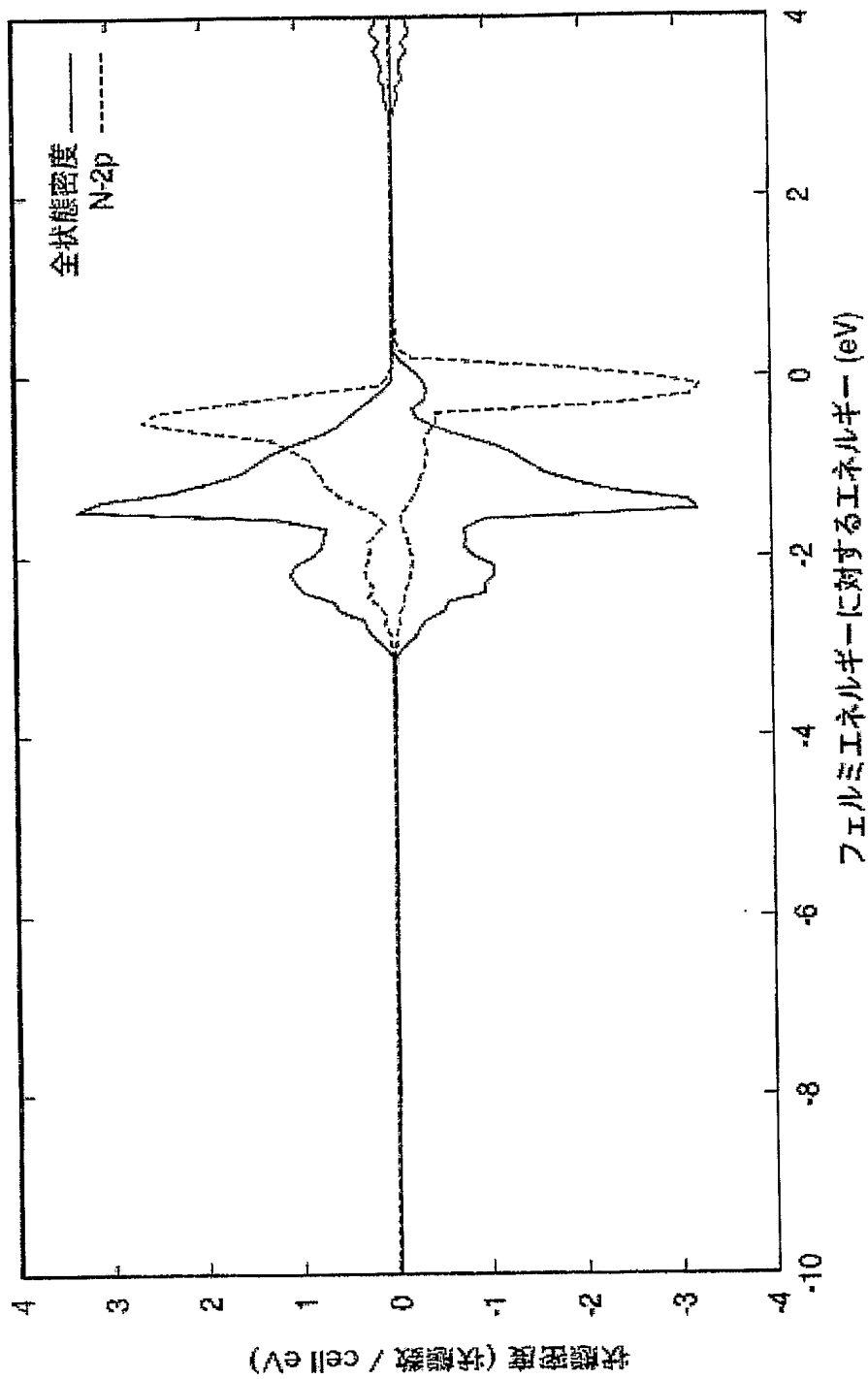
【図 3】



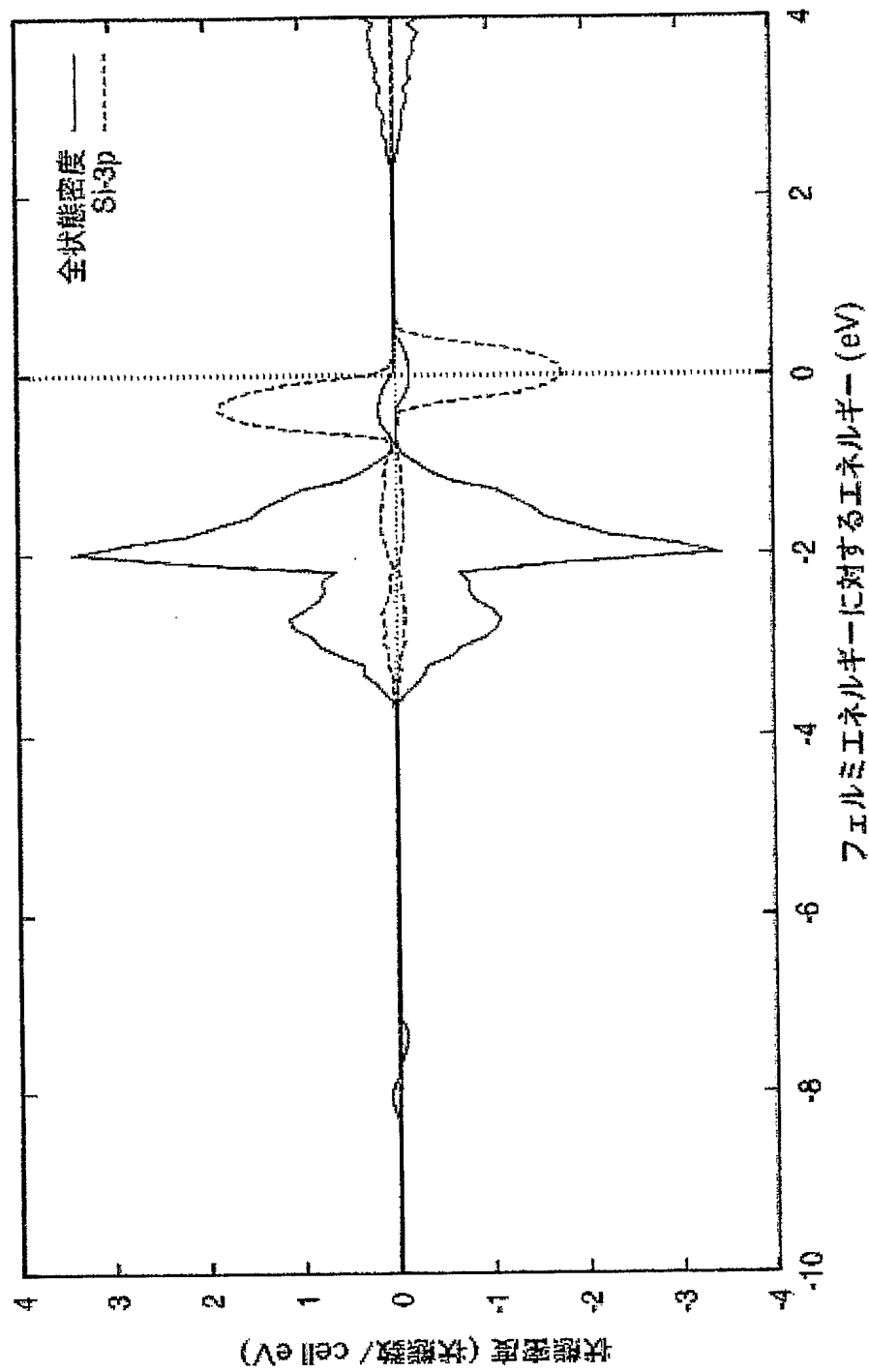
【図4】



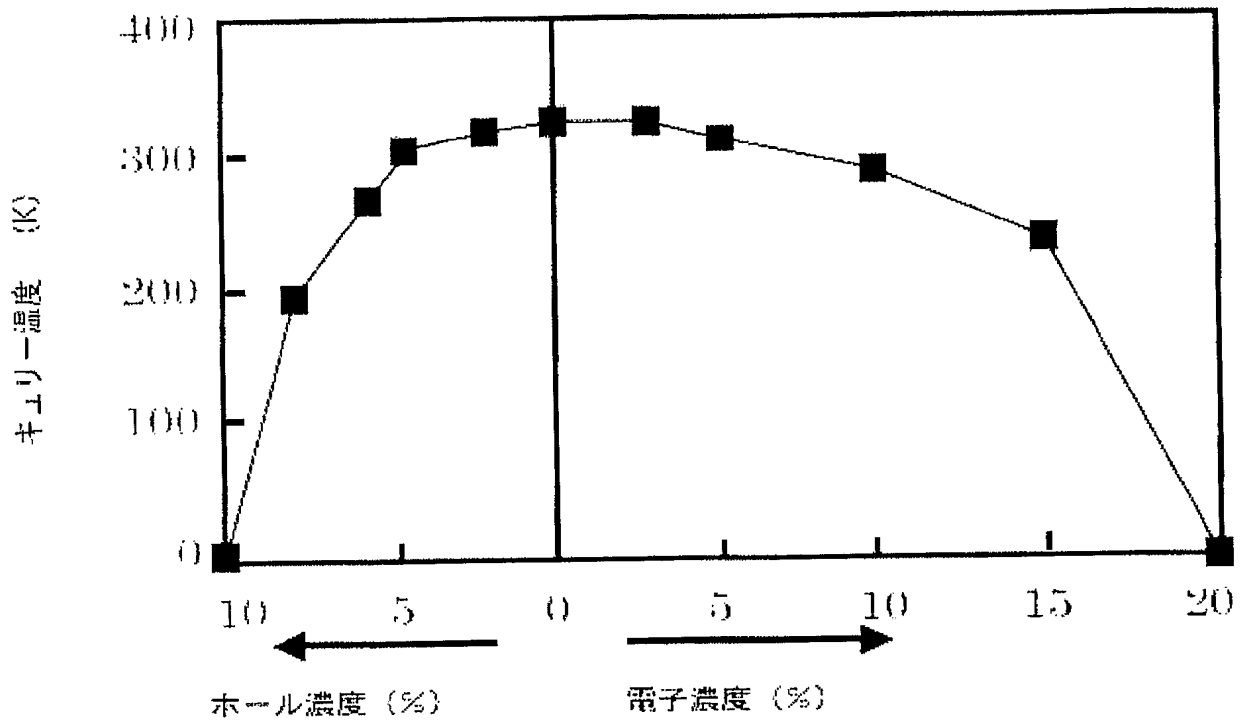
【図 5】



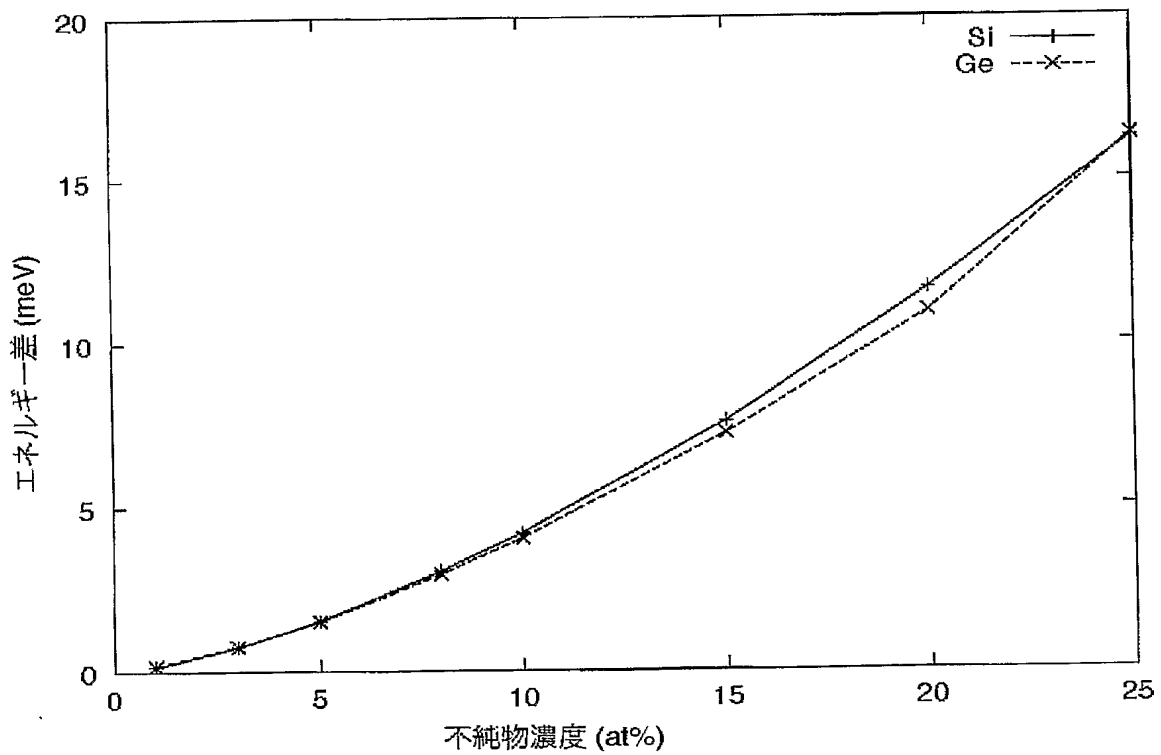
【図6】



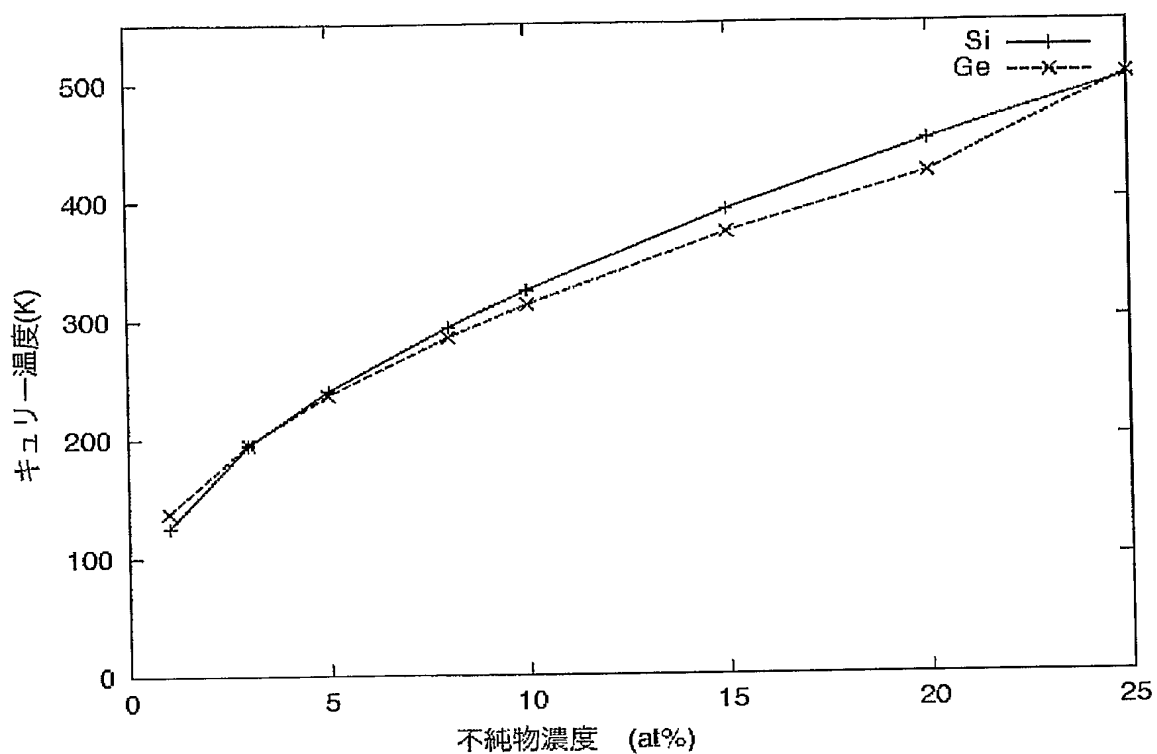
【図 7】



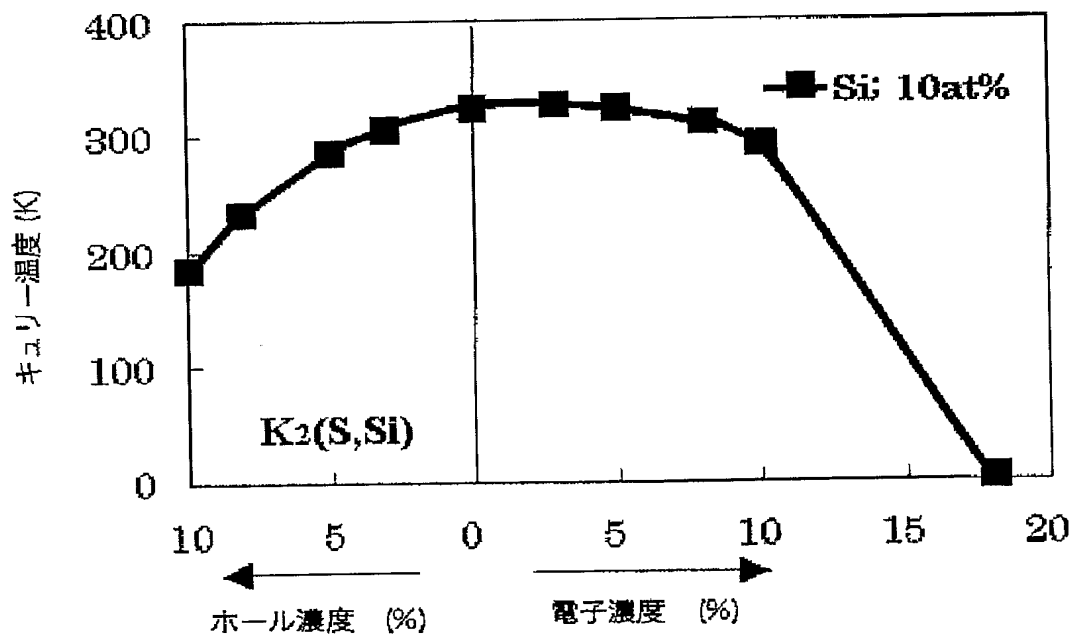
【図 8】



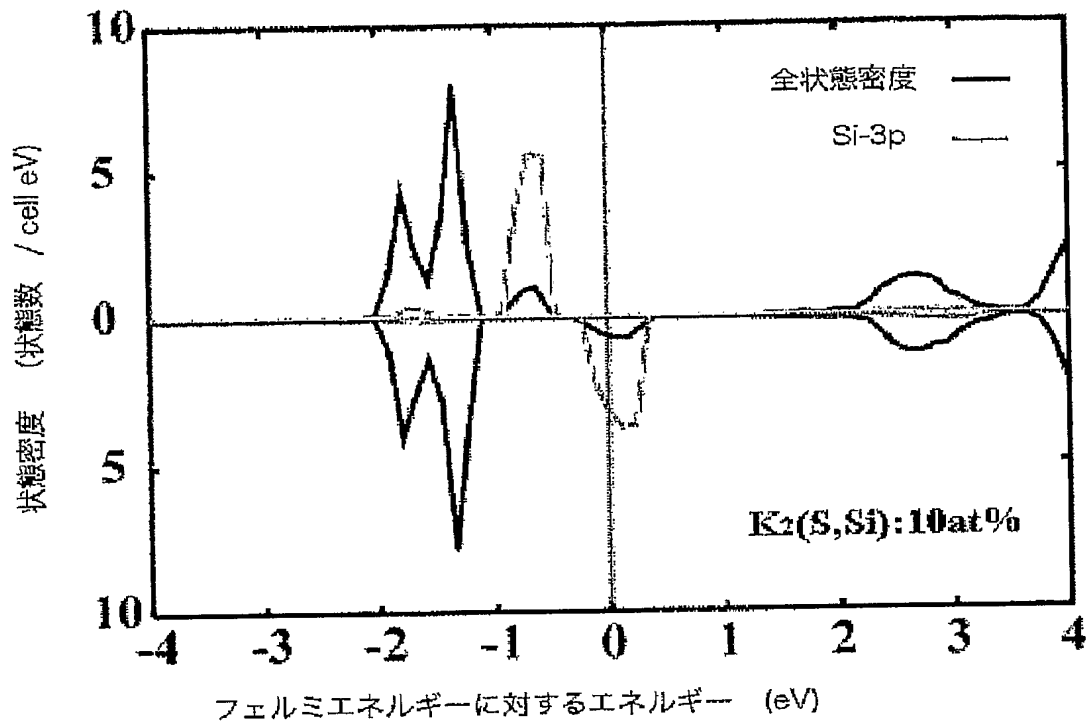
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性化合物薄膜の提供。

【解決手段】 アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物であって、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶していることで、強磁性転移温度が室温以上であることを特徴とする単結晶の透明強磁性化合物。これらの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素の濃度の調整、アクセプターおよびドナーの添加などにより価電子制御を行いその強磁性特性を調整する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 5 5 0 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 3 3 6 0 1 1 5]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構